高粘度ポリジメチルシロキサンの粘度と 分子量の関係*

古 谷 進**

Viscosity-Molecular Weight Relation for High Molecular Weight Poly-(dimethylsiloxane)

by

Susumu FURUYA

(Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation, Electrical Communication Laboratory, 1551, Kichijoji, Musashino-shi, Tokyo)

Viscosities of five poly-(dimethylsiloxane) samples of molecular weights ranging from 6.1×10^4 to 23.5×10^4 were determined by using capillary pipette, falling sphere and cone-and-plate viscometers. The molecular weights were estimated from intrinsic viscosities in toluene at 25°C ., using Kolorelov *et al.*'s equation, instead of Barry's equation employed by previous investigators.

The melt viscosities measured at low shear rates were related to molecular weight M by the equation, $\log \eta_{740^\circ\text{C}} = 3.5 \log M - 14.88$.
(Received Jan. 18, 1960)

1. ま え が き

ポリジメチルシロキサンは通常シリコン油として液状の低重合物が耐熱性潤滑油などに使われている。重合度が大きくなるにつれて粘度も高くなり、用途も振動減衰材料その他に変わる。この重合体の粘度と分子量の関係についてはすでに1946年より研究が発表されているが、問題にすべき点が多い。すなわち従来の研究者達は重合物の分子量を求めるのに未分別試料について求められた固有粘度-分子量関係式¹⁾を用いている。正しい溶液粘度平均分子量 $\bar{M}_v$ を求めるのにこのような未分別試料で求めた式を用いてはならない。第2として従来の研究では粘度を押し式毛細管粘度計で測定していて、高粘度物質では吸上げ式毛細管粘度計を使わねばならない点についての考慮が欠けていた。

今回の実験では以上の2点で正しい測定を行なった。すなわち、分子量を分別試料について求められている固有粘度-分子量関係式²⁾を用いて算出して、分子量 6.1×10^4 ないし 23.6×10^4 の範囲の重合体を試料として、 40°C で粘度を吸上げ式毛細管粘度計、落球法、円錐円板型粘度計を併用して測定して粘度と分子量の関係を求めた。また、粘度とずり速度の関係についても調べた。

2. 実 験

(I) 試 料

ポリジメチルシロキサンの試料として信越化学の商品 KF-97H の5種を用いた。カタログでは Table 1 に示すような粘度を有するものとされている。比重はすべての試料に対して $d_4^{40} = 0.958$ であった。

(II) 分子量の測定

分子量は 25°C のトルエン溶液³⁾の粘度を Ubbelohde 粘度計⁴⁾で測定し、Huggins²⁾の式を用いて固有粘度 $[\eta]$ を求め、Kolorelov²⁾らの式¹⁾によって算出した。測定結果を Fig. 1 と Table 1 に示す。

Huggins の係数 k' は Barry¹⁾の結果と同様に $[\eta]$ が大なるほど小さくなる。しかしこの現象を分子鎖の分岐度が原因であると推論するのはまだ早すぎるように思われる。

(III) 毛細管による粘度測定

高粘度の試料を毛細管内で自然流下または加圧して

Table 1 Molecular weights of poly-(dimethylsiloxane) samples used

Sample No.	Intrinsic viscosity $[\eta]$ in toluene 25°C	Coeff. of Huggins' Eq. k'	Mol. Wt. * M [10 ⁴]	Note	
				Lot No.	Catalogue of viscosity [centistokes]
1	0.278	0.51	6.13	FF 4101	10^4
2	0.346	0.40	8.58	GF 4206	3×10^4
3	0.433	0.41	12.2	GF 4405	10^5
4	0.516	0.41	15.9	GF 4606	3×10^5
5	0.666	0.35	23.5	GF 4816	10^6

* 原稿受付 昭和35年1月18日
** 日本電信電話公社電気通信研究所

* Viscosity-average molecular weight, calculated from Eq. of Kolorelov *et al.*²⁾

押し出す方式で測定すると、毛細管の管壁に試料が付着して残るので、流出量より粘度を算出する方法は適当でない。吸い上げまたは押し上げる方式の毛細管粘度計を用いるべきである。従来の研究者達はこの点に関する考慮が欠けていた。

今回の実験では吸い上げ方式により Photo. 1 の装置で測定した。この方法は高柳の解析法があるので、それに従った。実験の結果より算出した粘度の値は Table 3 に示す。

(IV) 落球法による粘度測定⁶⁾

高粘度の試料の粘度測定には落球法がしばしば用いられている。シリコンについては Warrick¹⁷⁾ らがこの方法で測定している。しかし高粘度領域では遠心分離器中で加速落させている点では実験条件が異なっている。今回の実験では球の直径を変えることによ

Fig. 1 η_{sp}/C - C relations of poly-(dimethylsiloxane)

Photo. 1 Capillary pipette viscometer

- 1: Ultra-thermostat (Haake Co.),
2: Capillary viscometer with a thermostat mantle,
3: Travelling microscope, 4~8: Cock,
9: Mercury manometer, 10: Pressure reservoir,
11: Vacuum pump

て 10^2 ないし 10^4 ポアズの領域の測定を行なえるようにした。使用した鋼球の直径と比重と適用した試料番号を Table 2 に示す。

粘度の算出は Faxén⁶⁾ の補正式によった。結果は Table 3 に示す。

(V) 円錐円板型粘度計による測定⁷⁾

今回の実験では McKennell 型の粘度計を高粘度用に改造して用いた。Photo. 2 に装置全体を示す。写真中 2 は粘度計本体であって、その構造は Fig. 2 のようになっている。Fig. 2 で試料は 10 の円錐と 11 の円板の間に入れられ、15 のマイクロメーターで 11 を押し上げることによって規定の隙間に挟まれた形にされる。トルクは 8 の“Alfer”棒の逆 Wiedemann 効果により検出した。ずり速度は 3 のタコメーターで測定した。これらの出力は Photo. 2 の 4 の増幅器を通して記録器で記録される。装置の詳細についてはべつに報告した。⁸⁾

測定法および計算の方法は McKennell⁷⁾ および Markovitz⁹⁾ らが述べている方法と同じである。結果を Table 3 に示す。

(VI) 粘度の測定結果⁷⁾

各測定法によって得られた粘度の値は Fig. 3 および Table 3 のようになった。粘度は [ポアズ] 単位で表わす。粘度の右側の括弧内の数字は測定時のずり速

Photo. 2 Cone-and-plate viscometer

- 1: Ultra-thermostat (Haake Co.),
2: Cone-and-plate viscometer,
3: Indicator of cone-and-plate contact (milliammeter),
4: Electric device, 5: Torque recorder,
6: Angular velocity recorder

Table 2 Diameters and densities of falling ball ; and No. of samples determined by the ball

No. of falling ball	Diameter (mm)	Density (gr/cc)	No. of sample determined
1	3.97	7.74	1, 2, 3, 4, 5
2	2.38	7.75	1, 2,
3	0.60	8.55	1, 2,

度 D [秒⁻¹] の対数である。円錐円板型粘度計中の試料内では均一のずり速度であるが、毛細管中や落球によって生ずるものは均一のずり速度でない。したがって、毛細管法では管壁における最大ずり速度を、落球法では球面での最大ずり速度を高柳や川田の本に示された式によって算出した。非ニュートン性物質の粘度のずり速度依存性を問題にするさい、これらの最大ずり速

度間には共通の意識がないので、均一ずり速度での粘度の測定値で議論すべきであるが、現在このような均一ずり速度の条件下での測定値は少ないので上記の最大ずり速度をやむをえず参考にする。毛細管法で $\log D$ に幅のあるのは圧力をいろいろ変えたことにより、落球法で幅のあるのは球の種類を変えたことによる。

Table 3 からわかることは、 10^2 ポアズ程度の粘度では三つの測定法のずり速度が非常に異なるにもかかわらず、粘度測定値がよい一致を示していることであ

Fig. 2 Mechanism of cone-and-plate viscometer

- 1: Torque motor,
- 2: Gear box,
- 3: Tachometer,
- 4: Pulley,
- 5: Ball bearing box,
- 6: Supply of 1 KC current through 8,
- 7: " "
- 8: "Alfer" rod (13% aluminium ferrous alloy),
- 9: Pick-up coil of the current through 8,
- 10: Cone,
- 11: Plate with water mantle,
- 12: Inlet or outlet of water (one more vent at opposite site),
- 13: Terminal attached on the insulated plate 11, to connect with the indicator of cone-and-plate contact,
- 14: Cramp and cramp handle,
- 15: Screw micrometer,

Table 3 Viscosities of poly-(dimethylsiloxane) and rate of shear, determined by three methods

Sample No.	Capillary pipette $\log \eta$ (log D)	Falling ball $\log \eta$ (log D)	Cone-and-plate $\log \eta$ (log D)
1	1.87 (−3.52~ −2.47)	1.91 (−1.60~ −0.19)	1.87 (1.18)
2		2.35 (−2.05~ −0.69)	2.30 (0.88)
3		2.92 (−1.20)	2.76 (0.87)
4		3.38 (−1.66)	3.37 (0.47) 3.27 (0.74)
5	3.91 (−4.10)	3.90 ₄ (−2.18)	3.61 (0.53) 3.44 (1.06)

η [poise], D [sec⁻¹],

Fig. 3 Dependence of the viscosities of poly-(dimethylsiloxane) on the rate of shear at 40°C

(○: capillary pipette, +: falling ball, ×: cone-and-plate)
Number in the figure is referred to the sample number in Table 1

Fig. 4 Viscosity-molecular weight relation of poly-(dimethylsiloxane) at 40°C

+ : falling ball, ○ : capillary pipette,
× : cone-and-plate

る。また、 10^4 ポアズ程度の高粘度では、ずり速度の小さい毛細管法と落球法とではよい一致を示すが、ずり速度の大きい円錐円板法ではより小さい値を示している。したがって、粘度のずり速度依存性が現われはじめるずり速度は高粘度の物質ほど小さいほうにずれることがわかる。

3. 粘度と分子量の関係

Table 3 からわかるように、落球法で求めた粘度値はいわゆる“静的粘度”とみなせる。各試料の静的粘度値と Table 1 の分子量の関係を図示すると Fig. 4 のようになる。この関係を式にすると、次式のようになる。

$$\log \eta_{740^\circ\text{C}} = 3.5 \log M - 14.88 \quad (1)$$

4. 考 察

ポリジメチルシロキサン¹⁾の粘度と分子量¹¹⁾の関係は、Barry¹⁾がつぎの Eyring-Flory 型の式で提出したのが最初である。

$$\log \eta_{25^\circ\text{C}} = 1.00 + 1.23 \times 10^{-2} M^{1/2} \quad (2)$$

つぎに Fox と Loshaek¹²⁾ が Barry¹⁾ や Hunter¹⁶⁾ らの測定値を Fox-Flory 型の粘度式にまとめた。

$$\log \eta_{25^\circ\text{C}} = 3.4 \log Z_w + \text{定数} \quad (3)$$

ここで、 η はセンチストークス単位の粘度で、 Z_w は高分子鎖を形成している原子の数であって、分子量に比例する。

Fox-Flory 型の式で $\log M$ の係数を S とすると、

$$S = 4.63 - 0.668 \log D \quad (4)$$

の関係があると Bagley¹⁸⁾ が述べている。かれは Currie¹⁰⁾ と Smith¹⁰⁾ の測定値をそのまま借用しており、 D は前述の毛細管壁での最大ずり速度である。(4)式によれば静的粘度の測定に使われる $\log D$ の範囲、すなわち $\log D \leq 0$ 、では $S \geq 4.63$ となる。

以上の測定値は流下または押出し式毛細管法¹⁷⁾によって得られた値である。たばう、Warrick¹⁷⁾らは遠心力を利用した落球法で $S = 3.64$ としている。

このように研究者によって S の値が異なっているが、ほかの多数の鎖状高分子物質^{12), 13), 14)}についてのこの係数は Fox と Loshaek¹²⁾によれば 3.4 で、実験的に求まる係数¹⁹⁾としてはこれが定説になっている。たばう Bueche¹⁹⁾は理論的に $S = 2.5$ としたが、その後分子内の circulation 効果を考慮に入れて $S = 3.5$ と訂正²⁰⁾している。

これまでの多くの研究者の測定値は高粘度物質の粘度測定として正しい実験条件下で測られていないことは 2-III でも述べたとおりであり、また分子量も 2-II で述べたように意味不明の平均分子量値を算出して粘度と関係させている。このような点では他の高分子についての粘度-分子量関係式と対比させることはできず、かりに 3.4 と一致したとしてもそれは偶然による

ものといえよう。本実験の結果では $S = 3.5$ となり、Bueche²⁰⁾の最近の説に一致する。

ずり速度の影響：Currie²¹⁾らのほかに Harper²¹⁾も測定しているが、本実験では Fig. 3 のようになった。円錐円板型粘度計での結果では大変形での粘度のずり速度依存性を微小変形での粘弾性理論と同一視しようとする最近の見解とは異なっており、一種の内部構造破壊によるずり thixotropy^{22), 23)}と考えられる。これは回転速度を順次に早くしたり、急にものゆるい速度にしたり、しばらく回転を止めてからふたたび一定速度の実験をするなど行なった結果からいえる。したがって、Table 3 の円錐円板型の粘度値はずり速度のほかに試料の履歴も粘度を規定するために必要となる訳であるが、今回の議論では不必要であるのでしるしてない。

5. 結 論

分子量 6.1×10^4 ないし 23.5×10^4 の 5 種のポリジメチルシロキサンの粘度を 40°C で測定した。測定法として吸上げ式毛細管粘度計、落球法、円錐円板粘度計の 3 方法を用い、これら三つの絶対粘度測定法が静的粘度を測定しているかぎりは相互に等しい値を与えることを確かめた。

また、従来のポリジメチルシロキサンの粘度-分子量関係式に関する研究で不適当であったと思われる 2 点、すなわち、分子量の算出法と粘度の測定法に適切な方法を採用して測定して、つぎの関係式を導いた。

$$\log \eta_{740^\circ\text{C}} = -3.5 \log M - 14.88$$

この $\log M$ の係数は Bueche²⁰⁾の最近の理論と一致する。

粘度のずり速度依存性についてはずり thixotropy 型であるとした。

なお、本報告を終えるにあたり、測定に協力してくださった本多正和、大田吉彦氏ならびに円錐円板粘度計の試作に協力してくださった小林理理の大野寿彦氏に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) A.J. Barry, J. Appl. Phys., **17**, 1020 (1946)
- 2) A. Kolorelov, K.A. Andrianov, L.S. Uchecheva and T.E. Vuegenskaya, Doklady Akad. Nauk. SSSR, **89**, 65 (1953); C.A., **50**, 2199a (1956); 高分子, **2**, 410 (1953)
- 3) ASTM Standards. 1958 Part 7, p. 214 (1959)
- 4) M.L. Huggins, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2716 (1942)
- 5) 高柳素夫, 村原周編, 高分子実験学講座, 第 3 巻, 51 頁, (1958) 共立社
- 6) L.R. Bacon, J. Franklin Inst., **221**, 251 (1936)
- 7) H. Faxén, Ann. Physik, **68**, 89 (1922); 文献 5) の 61 頁
- 8) R. McKennell, Proc. 2nd International Congress of Rheology, 1953, p. 350, Butterworth (1954); Anal. Chem., **11**, 1710 (1956)
- 9) 古谷進, 大野寿彦, 大田吉彦, 日化第 12 年会, 京都大学で講演 (1959)
- 10) H. Markovitz, L.J. Elyash, F.J. Padden, Jr., and T.W. DeWitt, J. Colloid Sci., **10**, 165 (1955)
- 11) 川田裕郎, 粘度, 67 頁, コロナ社 (1958)

- 11) P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1057 (1940);
S. Glasstone, K.J. Laidler and H. Eyring, The Theory of Rate Processes, p. 500, Mc Graw-Hill (1941)
- 12) T.G. Fox and S. Loshaek, J. Appl. Phys., **26**, 1080 (1955)
- 13) T.G. Fox and P.J. Flory, J. Phys. & Colloid Chem., **55**, 221 (1951)
- 14) T.G. Fox and S. Loshaek, F.R. Eirich ed., Rheology Theory and Applications, Vol. 1, p. 456, 485: Academic (1956)
- 15) M.J. Hunter, E.L. Warrick, J.F. Hyde and C.C. Currie, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2284 (1946)
- 16) C.C. Currie and B.F. Smith, Ind. Eng. Chem., **42**, 2457 (1950)
- 17) E.L. Warrick, W.A. Piccoli, and F.O. Stark, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5017 (1955)
- 18) E.B. Bagley, J. Appl. Phys., **30**, 597 (1959)
- 19) F. Bueche, J. Chem. Phys., **20**, 1959 (1952)
- 20) F. Bueche, J. Chem. Phys., **25**, 599 (1955)
- 21) R.C. Harper, Jr., H. Markovitz, and T.W. DeWitt, J. Polymer Sci., **8**, 435 (1952)
- 22) W.P. Cox and E.H. Merz, J. Polymer Sci., **28**, 619 (1958)
- 23) R. Longworth and H. Morawetz, J. Polymer Sci., **29**, 307 (1958)
- 24) 中川鶴太郎, 神戸博太郎, レオロジー, 460頁, (1959) みすず

ゴム状物質の破壊特性のひずみ速度および温度依存性 (Dependence of the Ultimate Properties of a GR-S Rubber on Strain Rate and Temperature) by T.L. Smith, J. Poly. Sci., Vol. 32, No. 124 (Oct. 1958) pp. 99-113, 図7, 表1

SB-R (ブタジエノースチレン共重合ゴム) を試験片としてその抗張力および破断時の伸び率をひずみ速度 $\dot{\epsilon}=0.16 \times 10^{-3} \sim 0.16 \text{ sec}^{-1}$ および温度 $-68 \sim 93^\circ\text{C}$ にわたって測定し結晶化の影響を考察した。この場合、単位伸びに要する時間 γ^{-1} を時間目もりをして、非結晶ポリマーにおけると同様な温度換算則が成り立つ。シフトファクター a_T については抗張力および伸び率に対するものは全温度領域で合致する。さらに線形の領域では応力-ひずみ曲線の合成も可能である。SB-R では $T_g=263^\circ\text{K}$ として a_T の温度変化には Williams-Landel-Ferry の式が $-54 \sim 71^\circ\text{C}$ で良く一致する。抗張力の単調な合成曲線に対して伸び率の合成曲線はひずみ速度の増加により極大値をこえて零に収斂するという結果が得られている。(伊藤勝彦)

放射線照射を受けたポリエチレンの動力学的性質 (Dynamic Mechanical Properties of Irradiated Polyethylene) E. Butta and A. Charlesby, J. Poly. Sci., Vol. 33, No. 126 (1958) pp. 119-128, 図5, 表なし

ポリマーの力学的挙動は分子の長さ、分岐度、架橋度、結晶化度、配向度などに影響されるとして、静的機械的性質よりも動力学的性質の測定のほうが一層明確にその相違を区別しうるゆえ、弾性率、損失角 $\tan\delta$ 、音速などが、いろいろの放射線照射度のポリエチレン棒(直径 12mm)について実験された。照射度の低い範囲での弾性率の低下と $\tan\delta$ の増大は結晶域の崩壊によるものであり、照射度を増すと架橋結合を生じ、これは弾性率の増加と $\tan\delta$ の減少という実験結果により裏付けされている。ガラス転移点 T_g は未照射の場合は -21°C であるが、照射によりしだいに高温に移動する。無定形部分の軟化点 T_s で音速-温度曲線に変化を生じている。

結晶部分の融点 T_m では未照射あるいは低度の照射の試験片は常に分子の流動性をもつ。また、 20°C 以上でも被照射試験片の弾性率の低下は著しいが、これは結晶部分の局部的崩壊によるものである。

(伊藤勝彦)